

⑫特許公報(B2)

昭57-19179

⑬Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和57年(1982)4月21日

C 22 C 38/22

7325-4K

発明の数 2

38/42
 C 21 D 9/52
 C 23 F 7/04

CBA
 CBA
 101

6535-4K
 7537-4K

(全10頁)

1

2

⑯高耐食性フェライトステンレス鋼

⑰特 願 昭54-48543

⑱出 願 昭54(1979)4月21日

特許法第30条第1項適用 昭和54年4月4~6日
 日東京大学において開催された社団法人日本鉄
 鋼協会第97回講演大会にて発表

公 開 昭55-141545

⑲昭55(1980)11月5日

⑳発 明 者 財前孝

東京都杉並区西荻北4-37-12

㉑発 明 者 山崎恒友

藤沢市片瀬山3-1-5

㉒発 明 者 稲垣博巳

横浜市磯子区洋光台3-5-29

㉓発 明 者 大木伸栄

相模原市共和3-2-25

㉔発 明 者 渡辺俊雄

町田市金森1308-50

㉕発 明 者 田中靖二

相模原市鹿沼台2-14-7

㉖出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番
3号

㉗代 理 人 弁理士 大関和夫

㉘特許請求の範囲

1 C 0.12%以下、N 0.013%以下、Si
 1.0%以下、Mn 1.0%以下、S 0.010%以下、
 Cr 16~19%、Mo 0.75~1.25%、残部
 は製鋼上不可避の不純物および鉄からなる鋼で、
 (a)Cr₂O₃を主たる組成とする厚さが25Å以上の
 表面皮膜、あるいは(b)MnCr₂O₄または、MnSiO₃
 を含むMnCr₂O₄を主たる組成とする厚さ500
 Å以上の表面皮膜の(a)、(b)いずれかを有すること
 を特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

2 C 0.12%以下、N 0.013%以下、Si

1.0%以下、Mn 1.0%以下、S 0.010%以下、
 Cr 16~19%、Mo 0.75~1.25%にさら
 にCu 1.0%以下およびNi 1.5%以下の一方ま
 たは両方を含み、且CuとNiが共存する場合に
 は、それぞれの量が第3図に示すダブル・ハツチ
 ングの領域A B C Dの範囲内にあり、残部は製鋼
 上不可避の不純物および鉄からなる鋼で、(a)
 Cr₂O₃を主たる組成とする厚さが25Å以上の表
 面皮膜、あるいは(b)MnCr₂O₄またはMnSiO₃
 を含むMnCr₂O₄を主たる組成とする厚さ500
 Å以上の表面皮膜の(a)、(b)いずれかを有すること
 を特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

発明の詳細な説明

本発明は高耐食性フェライトステンレス鋼に関
 し、特に耐硫酸性にすぐれた表面皮膜を有するス
 テンレス鋼に係るものである。

近年、家庭用電気機器、厨房器具、建築用材、
 自動車部品などにフェライトステンレス鋼の需要
 が高まりつつある。これらに要求される材料特性
 は、これまで主として使用されてきたSUS304
 に代替しうる特性に近いものであり、特に耐食性、
 とりわけSO₂ガス耐食性(耐硫酸性)に対する
 要求がたつと、また、價格的にも安い必要があつ
 た。

従来、フェライトステンレス鋼のうち、もつと
 も良く知られている材料は430系のステンレス
 鋼で、とりわけ同系統で耐食性のよい材料は
 SUS434である。しかしながら、SUS434
 といえども、同一成分でありながら耐食性に劣る
 という結果が屢々みられ、必ずしもSUS434
 で期待する目標を達しうるとは言いがたく、その
 対応に種々の検討が加えられていることはよく知
 られているところである。

本発明者らは、上記事情に鑑み、フェライトス
 テンレス鋼の耐食性におよぼす表面皮膜の影響に
 着目し、それらの相互の関係および表面皮膜の組
 成・構造におよぼす合金元素(材料の主要合金元

3

業)の効果を明らかにするため、一連の実験をおこなった。

その結果、種々の腐食環境においてすぐれた耐食性を示す表面皮膜には、特定の組成・構造を有するものがあり、それを生成せしめるためには、5 材料の組成がそれに相応するものでなければならないとの知見を得た。

通常、クロム鋼の酸化皮膜は加熱雰囲気中の酸素ポテンシャルに応じて、 Cr_2O_3 、 FeCr_2O_4 、 Fe_3O_4 および FeCr_2O_4 が生成されるといわれて10 いるが、本発明者らの実験結果では、 H_2 - H_2O 雰囲気のような低酸素ポテンシャルの雰囲気では、酸化皮膜の主たる組成は、それぞれ、 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 および MnSiO_3 であることが判明した。しかも、この酸化皮膜を詳細に検討すると、皮膜15 は上記の化合物の一つからなることは稀で、このほか Mn_3O_4 、 SiO_2 などを含むこともある。また鋼がTi、Nb、Zrなどの安定化元素や、希土類元素を含む場合は、これらの元素の酸化物を含有する。しかしながら、前記化合物の内、 Cr_2O_3 20 または MnCr_2O_4 を主たる組成とする表面皮膜については、夫々90%以上が Cr_2O_3 および MnCr_2O_4 からなるものであり、さらに MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 が主たる組成をなす表面皮膜についても、その90%以上が MnSiO_3 を含む25 MnCr_2O_4 からなるものであるため、これらの皮膜を単に夫々 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 あるいは MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 から成る、と表現しても一向に差し支えないものである。また、 Cr_2O_3 あるいは MnCr_2O_4 といえども、これらの30 化合物が安定に生成される酸素ポテンシャルの雰囲気でも、これらよりも高次の酸化物が生成される酸素ポテンシャルに近い場合は、 Cr^{3+} に、 Fe^{3+} または他の3価の陽イオンが置換することがあり、 $(\text{Cr}\cdot\text{Fe})_2\text{O}_3$ または $\text{Mn}(\text{Cr}\cdot\text{Fe})_2\text{O}_4$ 35 などと表示される化合物を形成する。

そして、これらの物質はオージェ電子分光法またはX線回折による格子常数の精密測定で容易に同定することができる。しかし、化学的性質などは、化合物の母体とほとんどかわらないので、こ40 こでは便宜上 Cr_2O_3 、または MnCr_2O_4 と表示することとする。

フェライトステンレス鋼の耐食性は鋼の化学組成およびそれによつてきまる表面皮膜の組成に依

4

存するが、皮膜の組成は皮膜の生成条件すなわち酸化条件によつて大きく支配される。もつともすぐれた耐食性を示す表面皮膜は Cr_2O_3 で、次いで MnCr_2O_4 、および MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 5 である。したがつて Cr_2O_3 単独の皮膜を生成せしめることが耐食性向上にもつとも大きい効果がある。

しかしながら、理由は不明であるが、 Cr_2O_3 単独の皮膜は素地に対して密着性が悪く、腐食環境に曝すと往々にして剝離して、耐食性向上効果を失うことがある。これに対して、皮膜/素地界面付近に、 MnCr_2O_4 および、または MnSiO_3 、あるいは SiO_2 が介在すると密着性が一段と向上し、すぐれた耐食性を発揮するに至る。それゆえ、もつとも望ましい表面皮膜の組成・構造は、主成分が Cr_2O_3 で、これに MnCr_2O_4 、 MnSiO_3 および SiO_2 の一方または双方を含むものである。次いで、 MnCr_2O_4 および MnCr_2O_4 に MnSiO_3 を共存するものを主たる組成とする皮膜である。10

MnCr_2O_4 または MnSiO_3 の生成は鋼の主要成分元素であるCr、Mn、およびSiに基づくものであり、その生成条件は雰囲気中の酸素ポテンシャル、および温度にあることは論をまたない。第1図は光輝焼鈍した合金1(第1表)の酸化皮膜の組成と雰囲気中の酸素ポテンシャル(p_{O_2})との関係を示すものである。Mn、Siなどを含まない純粋な合金5(17Cr-1Mo-Fe合金、第1表)においては、実線ABとCDとの間の領域で Cr_2O_3 を生成し、CDとEFとの間では、 FeCr_2O_4 を生成するのに対し、Mn、Siを含む合金1(SUS430相当)では点線A'B'と実線EFとの間で、 MnCr_2O_4 を生成し、900℃以下の温度領域では、 MnCr_2O_4 に加えて、皮膜/素地界面に近く MnSiO_3 をも生成することが、オージェ電子分光法で確かめられた。なお、厳密には、これらの化合物のほか、 SiO_2 が含有されており、その存在形態は皮膜全体に分散するものと、皮膜/素地界面に存在する場合とがある。

第2図に、 Cr_2O_3 および MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 の皮膜の厚さが耐食性におよぼす影響を示したが、 Cr_2O_3 皮膜は25Åの厚さでも耐食性を向上しはじめるが、 MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 は500Åをこえて厚さが増加すると、耐食性が増

5

大し、 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 、 MnSiO_3 を含む
 MnCr_2O_4 のいずれも素材に比較し、すぐれた耐
 食性を示すことが明らかである。さらに、Cu、
 Niを添加した材料は、 MnCr_2O_4 または
 MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 の皮膜の生成を助長
 し、耐食性を一段と向上せしめる。また、表面皮
 膜が不完全な場合、欠陥部が硫酸水溶液にさらさ
 れるとCuが溶出して陰極反応により欠陥部に選
 択的に析出して陽極反応を阻止するため表面皮膜
 の欠陥を補う作用を有する。そのほか Cu^{++} の選
 元反応が陰極反応に加わるため鋼の自然電極電位
 を貴方向へ移行させる作用もある。特に、Niと
 共存すると耐食性を向上せしめる有効Cu量を少
 くすることができ、その相互の関係は第3図に示
 すとおりである。図の△領域(AB曲線の左側)は
 通常のSUS434と同等の腐食度、○領域
 (ABDC域)はSUS434よりすぐれ、◎領
 域(DC曲線の右側)は著しくすぐれた成分領域
 を示す。

図中1点鎖線は通常のフェライトステンレス鋼
 に許されるNi含有量の上限を、EF線はCuに
 よる熱間加工ワレ感受性を示す限界を表わす。し
 たがつて、ABCD領域が通常のフェライトステ
 ンレス鋼として許されるNi量で、しかも熱間加
 工が容易で、なおかつ耐食性のいちぢるしくすぐ
 れた成分系ということが出来る。

以上のとおり、 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 または
 MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 を表面皮膜に有する
 フェライトステンレス鋼は、硫酸腐食環境におい
 てすぐれた耐食性を示し、これらの皮膜は一定の
 生成条件においてのみ生成され、材料の化学組成
 も重要な因子であることが知られる。

すなわち、本発明は、以上の知見にもとずいて
 なされたものであつて、その要旨とするところは、
 C 0.12%以下、N 0.013%以下、Si 1.0%
 以下、Mn 1.0%以下、S 0.010%以下、Cr
 16~19%、Mo 0.75~1.25%を基本組成
 としまたはこれにさらにCu 1.0%以下および
 Ni 1.5%以下的一方または双方を含み、且Cu
 とNiが共存する場合は、それぞれの量が第3図
 に示すダブル・ハッチの領域ABCDの範囲内に
 あるように含有させ、残部は製鋼上不可欠の不純
 物および鉄からなる鋼で、(a) Cr_2O_3 を主たる組成
 とする厚さ25Å以上の表面皮膜あるいは(b)

6

MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 を
 主たる組成とする厚さ500Å以上の表面皮膜(a)、
 (b)いずれかを有することを特徴とする高耐食性フ
 ェライトステンレス鋼にある。

以下、本発明鋼の基本成分を構成する各元素の
 成分範囲を前記のように限定した理由を説明する。

C：炭素は窒素とともに浸入型固溶体を形成し、
 引張強さを増大し、伸びを低下せしめる。通常は、
 0.05%含有するが、JIS規格の上限値0.12
 %を添加しても本発明鋼の組成範囲であれば、耐
 食性におよぼす影響はほとんどない。したがつて、
 炭素の含有量の上限を0.12%とする。

N：炭素と同じ固溶強化作用を有するうえ、
 Alが存在するとAlNを形成し表面性状を劣化
 するため0.013%以下とする。

Si、Mn：本来、両元素は溶鋼の脱酸剤とし
 て使用されるものであるが、本発明者らの知見に
 よれば、耐食性にすぐれた表面皮膜の一つは
 MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 で
 あり、これらの生成はSi、Mnに起因する。そ
 れゆえ、より安定した耐食性のある皮膜を生成せ
 しめるために、Si、Mnを加え、 MnCr_2O_4 、
 MnSiO_3 または SiO_2 を生成せしめ皮膜の密着
 性を向上せしめる方が有利なことがある。しかし、
 Si、Mnがあまり高いと素地を硬化するので、
 1.0%と上限とした。

S：イオウは、Mn、Caなどと結合して、水
 溶性のMnS、CaSを生成する。これらは塩化物
 水溶液にふれると溶出し、食孔を形成する。これ
 は耐食性を劣化するので、含有量は低くする必要
 がある。それゆえ、その上限を0.010%とする。

Cr：クロムは耐食性を維持する基本的元素で
 あり、最低16%は必要である。周知のとおり耐
 食性はCr量の増加とともに増大するが、あまり
 多量であると、熱間加工性を阻害するので、上限
 を19%とする。

Mo：モリブデンは不働態化電流密度を小さく
 し、不働態皮膜を安定化して耐食性を向上する。
 特に、塩化物水溶液中において、孔食電位を貴に
 し、耐孔食性を改善するもつとも効果的な元素で
 ある。その添加量が0.75%以下では効果は少な
 く、1.25%をこえて多量に添加しても相加効果
 は少ないので、その範囲を0.75~1.25%とす
 る。

7

8

Cu : 銅は非酸化性酸水溶液中において、腐食電位を貴にするので、Mo とともに耐食・耐錆性を改善する重要な元素である。本発明者らの研究によれば、Cu は後述のNi と共存すると、鋼の耐食性を著しく向上せしめる。その有効添加量は第3図に示すとおりであるが、耐硫酸腐食性を向上せしめる量はNi が添加されない場合、第3図に示す通り0.2%以上であり、Ni が添加されると、Cu の必要量は減少する。Cu 量は0.5%をこえると耐食性は著しく向上するが、フェライトまたはオーステナイトに固溶し、基地を強化するものの1.0%を超えると熱間加工性を損うので1.0%を上限とする。

Ni 電気化学的にFe、Cr よりも貴で、活性域における腐食を抑制するため、耐食性を著しく向上する。また、中性塩化物水溶液や非酸化性酸に対する耐食性も向上し、不働態皮膜を強化する機態を有している。このため、Ni を積極的に添加しているが、第3図から明らかなように、非酸化性酸雰囲気においてはCu より耐食性向上効果は小さい。また、価格も高いためNi 単独で使用するよりもCu と併用して添加するので、Ni の上限を1.5%とする。

以上のように成分を限定したフェライトステンレス鋼は、前に記したように高温の弱酸化性雰囲気中に曝されると、その酸素ポテンシャルに応じてCr₂O₃、MnCr₂O₄ およびMnSiO₃ を含むMnCr₂O₄などを主成分とする酸化皮膜を生成す*

る。そして、皮膜の厚さは、一定の温度において、時間の平方根に比例して増大する。第4図は、露点-25℃のH₂中で、第1表の合金1、合金3および合金4を800℃で加熱したときの皮膜の成長を示す。皮膜は主成分がほとんどMnCr₂O₄であるが、Cu およびCu+Ni を添加した鋼は皮膜の成長が促進されている。

これらの皮膜は第2図に示したように、Cr₂O₃皮膜のときは、もつとも耐食性にすぐれ、25Åでも皮膜のない鋼に比較して、腐食度は半分以下になる。MnCr₂O₄またはMnSiO₃を含むMnCr₂O₄を主成分とする皮膜は、腐食性を半減せしめるに必要な膜は500Åである。それ以上厚ければ、腐食度は益々低減する。

以下、本発明の効果を実施例により、さらに具体的に示す。

実施例 1

第1表に示す成分の試料を真空溶解炉(120kg)で溶製し、得られた鋼塊を皮剥ぎしたのち、1200℃で、熱間鍛造し、25mm厚のスラブを作製した。熱延は1150℃でおこない、4mmに仕上げ、870℃で粗焼鈍し、酸洗して冷間圧延に供した。冷間圧延は一回圧延とし、仕上り板厚は0.8mm、仕上焼鈍は露点を-40°、-30°、-25°、および-10℃に調節したH₂O-H₂雰囲気中において800~900℃で10~130分間(時には300分)おこなった。

第 1 表

| | 化 学 組 成 (%) | | | | | | | | | |
|---------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|--------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Cu | Ni | N |
| 合金 1 * | 0.053 | 0.45 | 0.46 | 0.028 | 0.007 | 16.5 | 0.98 | — | — | 0.0105 |
| 合金 2 | 0.017 | 0.15 | 0.20 | 0.020 | 0.004 | 18.9 | 0.97 | — | — | 0.0110 |
| 合金 3 | 0.060 | 0.48 | 0.56 | 0.018 | 0.006 | 16.37 | 1.00 | 0.24 | — | 0.009 |
| 合金 4 | 0.070 | 0.43 | 0.54 | 0.022 | 0.007 | 16.35 | 1.06 | 0.39 | 0.45 | 0.011 |
| 合金 5 ** | 0.007 | 0.016 | 0.006 | 0.002 | 0.006 | 17.38 | 1.01 | — | — | 0.0035 |

注 * : SUS 430

** : 17Cr-1Mo-Fe合金

表面皮膜の組成および構造の解析は電子回折およびマイクロオージェ電子分光法でおこない、耐

食性試験はDIN 50018によるSO₂ガス腐食試験および1% H₂SO₄水溶液(50℃)の浸

漬試験である。

第2表に、合金1、2および5（17Cr-1Mo-Fe合金）の表面皮膜の組成構造と光輝焼鈍条件との関係を示す。-30℃以上の露点の雰囲気中で生成された合金1の表面皮膜の主成分は MnCr_2O_4 であり、これに少量の SiO_2 が混在する。露点の高い（-10℃）雰囲気では、 MnCr_2O_4 、および SiO_2 のほかに、

* $\text{Mn}(\text{Fe} \cdot \text{Cr})_2\text{O}_4$ が検知された。これに対し、合金5は-25～-30℃雰囲気で $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$ 、-10℃では FeCr_2O_4 を生成している。-40℃のような露点が極めて低い雰囲気では、酸化皮膜は生成されず、 O_2 の吸着した物理吸着層またはCr-Si-O系の擬似化合物を形成したにすぎない。それぞれの表示皮膜の厚さは、第2表の「皮膜厚さ」の欄に示したとおりである。

第 2 表

| | 900℃×10分 | | | |
|----------|--|--|--|------------------|
| | -10° | -25° | -30° | -40° |
| 合金 1 | $\text{MnCr}_2\text{O}_4^{**}$ $\text{Mn}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$ SiO_2 | $\text{MnCr}_2\text{O}_4^{**}$ SiO_2 | $\text{MnCr}_2\text{O}_4^{**}$ SiO_2 | Cr-Si-O系 化合物 |
| 同上の皮膜厚さ* | 1480Å | 1580Å | 275Å | — |
| 合金 2 | $\text{MnCr}_2\text{O}_4^{**}$ $\text{Mn}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$ SiO_2 | $\text{MnCr}_2\text{O}_4^{**}$ SiO_2 | $\text{MnCr}_2\text{O}_4^{**}$ SiO_2 | Cr-Si-O系 化合物 |
| 同上の皮膜厚さ | 1200Å | 550Å | 250Å | — |
| 合金 5 | FeCr_2O_4 + (Cr_2O_3) | $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$ | $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$ | O_2 吸着層 |
| 同上の皮膜厚さ | 590Å | 290Å | 150Å | — |

注 * : 数値は皮膜の全厚さを示す

** : 主組成を示す

第3表は第2表に示した表面皮膜を有する第1合金1と5の腐食度を示すが、この表から明らかに、500Å以上の MnCr_2O_4 を有する試料を耐食性にすぐれており、 $(\text{Cu} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$ は約100Åで、すでに MnCr_2O_4 を上廻る耐食性を有することが明らかである。すなわち合金1は、素材（皮膜のない）に比較して腐食度は低減し、耐食性は向上する。合金5も全く同じ結果である。

第 3 表

(単位: g/m²·hr)

| 温度 合金 d.p. 時間 (分) | 900℃ | | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 合金 1 | | | | 合金 5 | | | |
| | -10° | -25° | -30° | -40° | -10° | -25° | -30° | -40° |
| 10 | 19.1 | 29.5 | 70.7 | 74.9 | 10.8 | 3.4 | 5.7 | 80.5 |
| 60 | 2.5 | 2.5 | 76.7 | 76.5 | 9.6 | 2.6 | 3.4 | 75.4 |
| 130 | — | 0 | — | — | — | — | — | — |